

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-128249

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl. C07D317/36  
 B01D 3/00  
 G03F 7/30  
 G03F 7/42  
 H01L 21/027

(21)Application number : 05-160619

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP &lt;IBM&gt;

(22)Date of filing : 30.06.1993

(72)Inventor : BANTU NAGESHWER R  
 BHATT ANILKUMAR C  
 KEESLER ROSS W  
 PAPATHOMAS KONSTANTINOS  
 SINCLAIR TERRY D  
 WAGNER JEROME J

(30)Priority

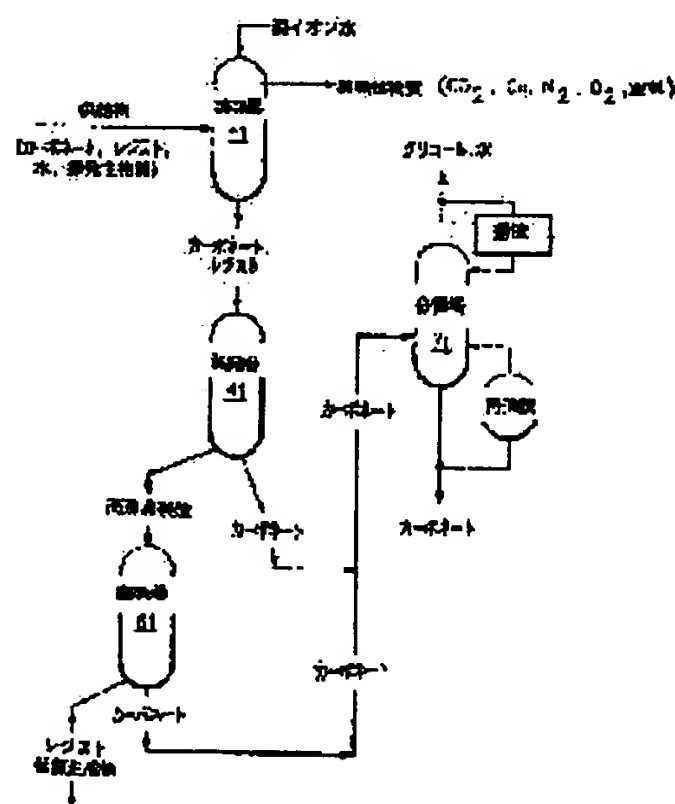
Priority number : 92 925349 Priority date : 04.08.1992 Priority country : US

## (54) PROPYLENE CARBONATE RECOVERY PROCESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a recovery process for cyclic alkylene carbonates such as propylene carbonate from an effluent stream of a process for removing an org. photoresist material from substrates by using a cyclic alkylene carbonate.

CONSTITUTION: In the recovery process, a cyclic alkylene carbonate effluent is fed to a heat exchanger, and separated into (i) water and volatiles and (ii) a cyclic alkylene carbonate. In the process, the concn. of water in the cyclic alkylene carbonate is lowered to a level which is low enough to substantially avoid hydrolysis of the cyclic alkylene carbonate to the corresponding glycol. The dehydrated cyclic alkylene carbonate is evaporated to separate the cyclic alkylene carbonate from high b.p. materials and polymer solids. The dehydrated cyclic alkylene carbonate is separated into (i) a alkylene carbonate fraction and (ii) a photoresist solids fraction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2114366

[Date of registration] 06.12.1996

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128249

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 317/36				
B 0 1 D 3/00	B	9153-4D		
G 0 3 F 7/30		7124-2H		
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 6 1 L
		7352-4M		3 6 1 R
審査請求 有 請求項の数14(全 13 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-160619

(22)出願日 平成5年(1993)6月30日

(31)優先権主張番号 9 2 5 3 4 9

(32)優先日 1992年8月4日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72)発明者 ナゲシュウェル・アール・バントゥ

アメリカ合衆国 13760 ニューヨーク州  
エンディコット ジェンキンズ・ストリート 2101

(74)代理人 弁理士 合田 潔 (外1名)

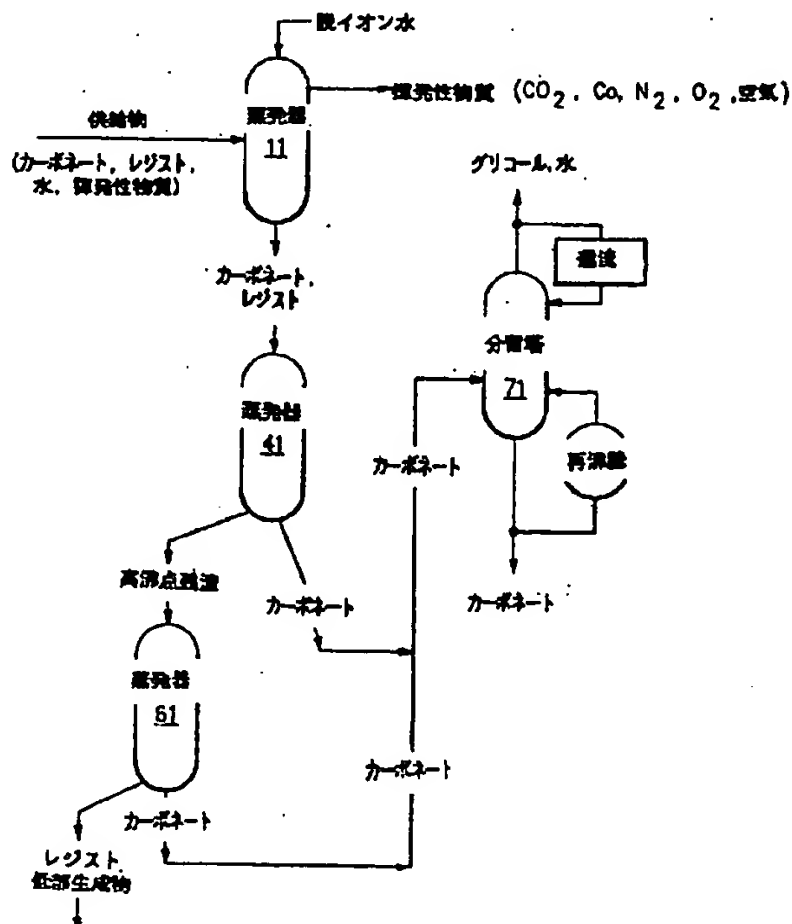
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロピレンカーボネートの回収方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 環状アルキレンカーボネートで基板から有機フォトレジスト材料を除去する工程の排出物ストリームから、プロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネートを回収する方法を提供する。

【構成】 回収工程で環状アルキレンカーボネート排出物が熱交換器に送られ、(i) 水と揮発性物質、及び(ii) 環状アルキレンカーボネートに分離される。これにより、環状アルキレンカーボネート中の水の濃度が、環状アルキレンカーボネートが加水分解されて対応するグリコールになるのを実質上避けるのに十分な低いレベルに低下する。脱水された環状アルキレンカーボネートを蒸発させて、環状アルキレンカーボネートを高沸点物質及び重合体固形物から分離する。脱水済みの環状アルキレンカーボネートを、(i) 環状アルキレンカーボネート留分と、(ii) フォトレジスト固形物留分とに分離する。



## 【 特許請求の範囲】

【 請求項1 】 環状アルキレンカーボネート で基板から有機フォトレジスト 材料を除去することによってフォトレジスト 材料及び環状アルキレンカーボネート 排出物が発生される工程において、排出物ストリームから環状アルキレンカーボネートを回収する方法であって、

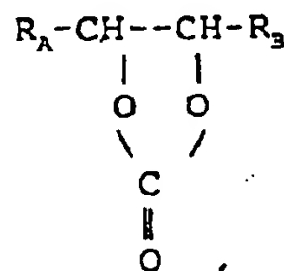
a . 環状アルキレンカーボネート 排出物を分離手段に送り、水と揮発性物質を環状アルキレンカーボネート から分離するステップと、

b . 脱水された環状アルキレンカーボネートを回収し、脱水済み環状アルキレンカーボネートを蒸発させて環状アルキレンカーボネートを高沸点物質及び重合体固形物から分離し、そこから環状アルキレンカーボネート 留分を回収するステップと、を含む方法。

【 請求項2 】 さらに、前記脱水済み環状アルキレンカーボネートを、高蒸気圧の環状アルキレングリコール留分と低蒸気圧の環状アルキレンカーボネート 留分に分離するステップを含む、請求項1 に記載の方法。

【 請求項3 】 環状アルキレンカーボネート が、下記の構造式を有し、

## 【 化1 】



上式において、 $R_A$ と $R_B$ はそれぞれ $H-$ と $CH_3-(CH_2)_n-$ からなる群から独立に選び、 $n$ は0 から3 までの整数であり、 $R_A$ と $R_B$ の少なくとも一方が $CH_3-(CH_2)_n-$ であることを特徴とする、請求項1 に記載の方法。

【 請求項4 】 プロピレンカーボネート で基板から有機重合体物質を除去することによってプロピレンカーボネート 排出物が発生される工程において、排出物ストリームからプロピレンカーボネートを回収する方法であって、

a . プロピレンカーボネート 排出物を分離手段に送り、水と揮発性物質をプロピレンカーボネート から分離するステップと、

b . 脱水されたプロピレンカーボネートを回収し、脱水済みプロピレンカーボネートを蒸発させてプロピレンカーボネートを高沸点物質及びフォトレジスト 材料から分離し、そこからプロピレンカーボネート 留分を回収するステップと、を含む方法。

【 請求項5 】 さらに、前記脱水済みプロピレンカーボネートを、高蒸気圧のプロピレングリコール留分と低蒸気圧のプロピレンカーボネート 留分に分離するステップを含む、請求項4 に記載の方法。

【 請求項6 】 前記環状アルキレンカーボネート に熱を伝達し、そこから水及び揮発性物質を選択的に揮発させるステップを含む、請求項1 に記載の方法。

【 請求項7 】 前記脱水した環状アルキレンカーボネートを回収し、その後に脱水済みの環状アルキレンカーボネートを蒸発させて、それに含まれるフォトレジスト 材料から環状アルキレンカーボネートを分離するステップを含む、請求項1 に記載の方法。

【 請求項8 】 前記脱水済みの蒸発させた環状アルキレンカーボネートを分留手段に供給し、脱水済みの蒸発させた環状アルキレンカーボネートをさらに、高蒸気圧の環状アルキレングリコール留分と低蒸気圧の環状アルキレンカーボネート 留分に分離するステップを含む、請求項1 に記載の方法。

【 請求項9 】 環状アルキレンカーボネート 留分回収後、残余の底部生成物を蒸発手段から回収し、その底部生成物を分離手段に送って、そこから環状アルキレンカーボネートを回収するステップを含む、請求項1 に記載の方法。

【 請求項1 0 】 前記環状アルキレンカーボネート がプロピレンカーボネート である請求項6 、 7 、 8 又は9 に記載の方法。

【 請求項1 1 】 プロピレンカーボネート で基板から有機フォトレジスト 材料を除去することによってプロピレンカーボネート 排出物が発生される工程において、排出物ストリームからプロピレンカーボネートを回収する方法であって、

a . プロピレンカーボネート 排出物を熱交換器に送り、熱交換器内の圧力をプロピレンカーボネートの開放式引火点での蒸気圧よりも低く保ち、水と揮発性物質をプロピレンカーボネート から分離して、プロピレンカーボネート 中の水の濃度を、プロピレンカーボネート が加水分解してプロピレングリコールになるのを実質上避けるのに十分な低いレベルに下げるステップと、

b . 脱水されたプロピレンカーボネートを回収し、その後に脱水済みのプロピレンカーボネートを蒸発器中で蒸発させて、プロピレンカーボネートを高沸点物質及び重合体固形物から分離し、そこから ( i) プロピレンカーボネート 留分と、 ( ii) プロピレンカーボネート 中のフォトレジスト 材料を含む重合体固形物留分とを回収するステップと、

c . 蒸発させた脱水済みプロピレンカーボネートをさらに分留手段中で約1 5 トルより低い圧力で高蒸気圧プロピレングリコール留分と、約3 5 トルより低い圧力で低蒸気圧プロピレンカーボネート 留分に分離するステップとを含む方法。

【 請求項1 2 】 前記熱交換器内の温度を1 6 0 ℃より低く保つステップを含む、請求項1 1 に記載の方法。

【 請求項1 3 】 前記熱交換器内の圧力を約3 5 トルより低く保つステップを含む、請求項1 1 に記載の方法。

【請求項1 4】底部生成物であるプロピレンカーボネート中のフォトレジスト材料をステップbの蒸発手段から回収し、底部生成物を分離して、そこからプロピレンカーボネートを回収するステップを含む、請求項1 1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、環境と調和する、フォトレジスト材料用の現像剤及び剥離用溶剤に関するものである。具体的には、本発明は、メチルクロロホルム (MCF、1, 1, 1-トリクロロエタン) や塩化メチレン (MC、ジクロロメタン) などの塩素化溶剤の代替品として使用する、プロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネート溶剤に関するものである。プロピレンカーボネートとフォトレジストやはんだマスク材料の低純度の液状組成物が回路板製造工程から回収される。本明細書に記載する本発明によれば、製造工程の低純度の液状生成物を処理して、環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを回収する。

【0002】

【従来の技術】パッケージングにおけるフォトリソグラフィ工程は、トゥンマラ (Tumala) 他編 "Microelectronics Packaging Handbook", Pub. Van Nostrand Reinhold (ニューヨーク) 1989年刊のpp.898~903、及びセラフィム (Seraphim) 他編 "Principles of Electronic Packaging", McGraw-Hill Book Company (ニューヨーク) 1989年刊の第12章、pp.372~393、及びコンシディン (Considine) 他編 "Scientific Encyclopedia", 第6版第II巻、Pub. Van Nostrand Reinhold Company (ニューヨーク) 1983年刊のpp.1877~1881に記載されている。これらは、背景技術として本明細書において参照されたい。

【0003】フォトリソグラフィは、プリント回路パッケージングの技術分野で重大な役割を演じている。フォトリソグラフィは、銅を選択的にエッチングしてサブトラクティブに回路を形成すべき領域、または銅を選択的にめっきしてアディティブに回路を形成すべき領域をフォトレジスト薄膜内で画定するのに使用される。

【0004】フォトレジストには、ネガティブとポジティブの2種がある。ネガティブ・フォトレジストは、露光によって、たとえばそれが感光性を有する特定の化学線ですべて十分な時間選択的に露光することによって重合する。次いで、現像剤にさらす。現像剤は、レジストの化学線で露光されなかった領域を溶解する。ネガティブ・レジストの化学線で露光された領域は、架橋によって硬化し、非露光領域よりも現像剤に対する抵抗力が高くなる。

【0005】ポジティブ・レジストはこれと逆の挙動を示す。化学線によってポジティブ・フォトレジストは現像剤に可溶性となり、露光領域が希アルカリ性現像剤に

よって優先的に除去される。

【0006】ポジティブ・フォトレジストは、シリコン・デバイスの製造及びプリント回路板のサブトラクティブ回路形成に広く使用されている。しかし、ポジティブ・フォトレジストは、希アルカリ性水溶液で容易に現像でき、やや濃いアルカリ性水溶液で剥離できるが、高苛性環境及び高温では性能が不十分である。

【0007】一方、ネガティブ・レジストは、銅を所望の場所からエッチングによって除去するのではなく、銅を所望の場所にアディティブにめっきする際に、すなわち無電解めっきまたは無電解めっきと電解めっきによって回路線を設ける際に使用される。

【0008】ネガティブ・フォトレジストは、光活性剤に対する化学線エネルギーの作用によって、重合を開始または支援するのに必要な遊離基またはイオンを形成させることによって架橋する。市販のフォトレジストは、その組成に応じて紫外線、X線、電子線などに対して感受性を持つ。放射線は、エマルジョン・マスクやクロム・マスクなどのマスク中のパターンを通して、密着または投射によってレジストに供給でき、あるいは放射線ビームをラスタ化することができる。

【0009】ネガティブ・フォトレジストは、有機樹脂バインダ、光開始剤/光増感剤及び反応性モノマーを含んでいる。ネガティブ・フォトレジストはまた、任意選択で、充填剤たとえば有機または無機充填剤、防火剤、可塑剤、染料、可撓化剤、熱安定剤、及びパッケージの加工特性を改善するためのその他の添加剤を含んでいる。

【0010】典型的なネガティブ・フォトレジストの組成は、全成分の重量に対してバインダ40~70重量%、モノマー10~40重量%、光開始剤0.5~1.5重量%を含み、合計100%となるものである。

【0011】このような組成の例は、米国特許第4326010号に記載されている(例1)。

【0012】一般にネガティブ・レジストは、米国特許第3469982号、米国特許第4273857号、米国特許第4293635号に記載されているタイプの光重合可能材料、及び米国特許第3526504号に開示されているタイプの光架橋可能化学種である。

【0013】単独でまたは他のものと組み合わせて使用してネガティブ・フォトレジストを形成することのできるモノマーとしては、アクリル酸-t-ブチル、ジアクリル酸-1, 5-ペンタンジオール、アクリル酸-N, N-ジエチルアミノエチル、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸-1, 4-ブタンジオール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸ヘキサメチレングリコール、ジアクリル酸-1, 3-プロパンジオール、ジアクリル酸デカメチレングリコール、ジメタクリル酸デカメチレングリコール、ジアクリル酸-1, 4-シクロヘキサジオール、ジアクリル酸-2, 2-

ジメチロールプロパン、ジアクリル酸グリセロール、ジアクリル酸トリプロピレングリコール、トリアクリル酸グリセロール、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリル酸ペンタエリスリトール、ポリオキシエチル化トリアクリル酸及びトリメタクリル酸トリメチロールプロパン、ならびに米国特許第3380831号に開示されている同様の化合物、ジアクリル酸-2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、テトラアクリル酸ペンタエリスリトール、ジメタクリル酸-2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリオキシエチル-2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAのジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノールAのジ(2-メタクリルオキシエチル)エーテル、ビスフェノールAのジ(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノールAのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、テトラクロロビスフェノールAのジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラクロロビスフェノールAのジ(2-メタクリルオキシエチル)エーテル、テトラプロモビスフェノールAのジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラプロモビスフェノールAのジ(2-メタクリルオキシエチル)エーテル、1, 4-ブタンジオールのジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ジフェノール酸のジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、トリアクリル酸ポリオキシプロピルトリメチロールプロパン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ブチレングリコール、ジメタクリル酸-1, 3-プロパンジオール、トリメタクリル酸-1, 2, 4-ブタントリオール、ジメタクリル酸-2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、トリメタクリル酸ペンタエリスリトール、1, 2-ジメタクリル酸-1-フェニルエチレン、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、ジメタクリル酸-1, 5-ペンタンジオール、フマル酸ジアリル、スチレン、ジメタクリル酸-1, 4-ベンゼンジオール、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロペニルベンゼンが含まれる。

【0014】フォトレジスト材料は、上記のモノマーの他に、分子量が少なくとも約300の、遊離基で開始され重合可能な化学種を1種またはそれ以上含むことができる。このタイプのモノマーは、ジアクリル酸のアルキレンまたはポリアルキレングリコール、及び米国特許第2927022号に記載されているものである。

【0015】化学線によって活性化できる、185℃以下では熱的に不活性な遊離基開始剤としては、次に列挙する置換または未置換多核キノンが含まれる；9, 10

-アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナントロキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジクロロナフトキノン、1, 4-ジメチルアントラキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、アントラキノン- $\alpha$ -スルホン酸ナトリウム塩、3-クロロ-2-メチルアントラキノン、レテンキノン、7, 8, 9, 10-テトラヒドロナフタセンキノン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロベンズアントラセン-7, 12-ジオン。

【0016】85℃以下の温度で熱的に活性なものも含めて他の有用な光開始剤は、米国特許第2760863号に記載されている。

【0017】光還元性の染料及びその他の還元剤は、米国特許第2850445号、第2875047号、第3097096号、第3074974号、第3097097号、第3145104号に記載されており、また米国特許3427161号、第3479185号、第3549367号に記載されているフェナジン類、オキサジン類、キノン類の染料、ミヒラーのケトン、ベンゾフェノン、水素供与体を含む2, 4, 5-トリフェニルイミダゾリル2量体、及びそれらの混合物も開始剤として使用できる。米国特許第4341860号のシクロヘキサジエノン化合物も開始剤として有用である。さらに、米国特許第4162162号に記載されている増感剤が、光開始剤及び光抑制剤と組み合わせて有用である。

【0018】単独でまたは重合可能モノマーと組み合わせて使用できる重合性バインダとしては、下記のものが含まれる。ポリアクリレート及び $\alpha$ -アルキルポリアクリレートエステル類、すなわちポリメチルメタクリレート及びポリエチルメタクリレート、ポリビニルエステル類、すなわちポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸/アクリル酸ビニル及び加水分解ポリ酢酸ビニル、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン及び共重合体、すなわち無水マレイン酸との共重合体及びエステル、塩化ビニリデンの共重合体、すなわち塩化ビニリデン/メタクリレート共重合体及び塩化ビニリデン/酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル及び共重合体、すなわちポリ塩化/酢酸ビニル、飽和及び不飽和ポリウレタン類、合成ゴム類、すなわちブタジエン/アクリロニトリル、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン、メタクリレート/アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、2-クロロブタジエン-1, 3重合体、塩素化ゴム、及びスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソブレン/スチレン・ブロック共重合体、平均分子量が約4, 000

ないし 1, 000, 000 のポリグリコールの高分子量  
ポリエチレンオキサイド、エポキシド類、すなわちアクリレート基またはメタクリレート基を含むエポキシド、  
コポリエステル類、ナイロンまたはポリアミド類、すな  
わちN-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジポアミ  
ド、セルロースのエステル類、すなわち酢酸コハク酸セ  
ルロース及び酢酸酪酸セルロース、セルロースエーテル  
類、すなわちメチルセルロース、エチルセルロース及び  
ベンジルセルロース、ポリカーボネート類、ポリビニル  
アセタール類、すなわちポリビニルブチラール、ポリビ  
ニルホルマール、ポリホルムアルデヒド類。

【0019】上記に列挙した重合体バインダの他に、米  
国特許第3754920号に記載されているような粒子  
状シクナ、すなわちシリカ、粘土、アルミナ、ベント  
ナイト、カオリナイトなどが使用できる。

【0020】フォトレジストの水溶液による現像が望ま  
しい場合、バインダは、組成物を水性現像液中で処理可  
能にするのに十分な酸性その他の官能基を含むべきであ  
る。適当な水溶液処理の可能なバインダとしては、米国  
特許第3458311号及び同第4273856号に記載  
されているものがある。アミノアルキルアクリレート  
またはメタクリレート、酸性の膜形成性モノマー、及  
び米国特許第4293635号に記載されているような  
アルキルまたはヒドロキシルアルキルアクリレートを含め  
ることができる。

【0021】通常、感光性組成物の貯蔵中の安定性を高  
めるために、熱重合抑制剤を加える。このような抑制剤  
には、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキ  
ル置換及びアリール置換のヒドロキノン及びキノ  
ン類、tert-ブチルカテコール、ビロガロール、樹脂酸  
銅、ナフチルアミン、β-ナフトール、塩化第一銅、  
2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、フェノチ  
アジン、ピリジン、ニトロベンゼン及びジニトロベンゼ  
ン、p-トルエキノン及びクロラニルがある。また米国  
特許第4168982号に記載されているニトロソ組成  
物も熱重合抑制剤として有用である。

【0022】レジスト・イメージの可視性を高めるため  
に染料及び顔料を加えてもよい。ただし、使用する着色  
剤は、使用する化学線に対して透過性をもつべきであ  
る。

【0023】そのような感光性組成物の例が、米国特許  
第4693959号の表1に記載されている。

【0024】こうした処方を調製する際に、一般に、常  
圧で揮発性の不活性溶剤を使用する。その例としては、  
アルコール類及びエーテルアルコール類、エステル類、  
芳香剤、ケトン類、塩素化炭化水素、脂肪族炭化水素、  
その他の溶剤、たとえばジメチルスルホキシド、ピリジ  
ン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジシアノシクロ  
ブタン、1-メチル-2-オキソヘキサメチレンイミ  
ン、及び溶液を得るのに必要な様々な比率によるこれら

の溶剤の混合物がある。コーティングが支持ファイルに  
粘着するのを防止するための粘着防止剤を含めることも  
できる。

【0025】ある種の重合体では、被膜または被覆に可  
撓性を与えるために固体または液体の可塑剤を加えるこ  
とが望ましい。適当な可塑剤が米国特許第365854  
3号に記載されている。好ましい液体可塑剤はノリルフ  
ェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノールである。好  
ましい固体可塑剤はN-エチル-p-トルエンスルホン  
アミドである。

【0026】光結像可能組成物ははんだマスクとしても  
利用される。そのような応用例では、光結像可能組成物  
を使用する際には、それをプリント回路板に塗布し、続  
いてフォトリソグラフィ技術によって他のものをマスク  
しながら回路板上の様々な下部フィーチャを露出させ  
る。はんだ付け工程中にはんだが露出した下部構成要素  
上に付着する。はんだマスク材料を、適当な方法、例え  
ばカーテン・コーティングによって塗布できるような処  
方にする必要がある。エポキシ類を使用する多数のもの  
も含めて、適当な光結像可能組成物は、米国特許第42  
79985号、第4458890号、第4351708  
号、第4138255号、第4069055号、第42  
50053号、第4058401号、第4659649  
号、第4544623号、第4684671号、第46  
24912号、第4175963号、第4081276  
号、第4693961号、第4442197号に記載さ  
れている。

【0027】最近になって、改良型のカチオン性光結像  
可能のはんだマスクが、本出願人に譲渡された米国特許第  
5026624号に記載されている。同明細書を本明細  
書において参照されたい。実際に米国特許第50266  
24号は、エポキシを主体とする改良型の光結像可能な  
カチオン性重合可能コーティング材料を教示している。

【0028】ネガティブ・レジストを処理する際、結像  
済み被膜の非露光領域は通常、スプレー形の現像液の作  
用によって数分以内にプリント回路板または基板の表面  
から除去される。フォトレジスト組成物の種類に応じ  
て、現像液は、単純な有機溶剤、無機塩基の水溶液、あ  
るいは米国特許第3475171号に記載のように、有  
機溶剤と塩基水溶液を組み合わせ形成した半水性現像  
剤とすることができる。

【0029】メチルクロロホルム(MCF、1, 1, 1-  
トリクロロエタン)及び塩化メチレン(MC、ジクロ  
ロメタン)が、電子実装技術及びその他の技術で、通常  
なら化学的攻撃に対して抵抗力のあるいくつかのフォ  
トレジストを現像し除去するために広く使用されている溶  
剤である。

【0030】アディティブ法で使用される高度にアルカ  
リ性の無電解銅メッキ浴は、フォトレジストにとって厳  
しい環境をもたらす。一般に、化学的に比較的不活性な



レジストは塩化メチレンなどの有機溶剤中で除去できる。それほど厳しくない環境では、水溶液で現像可能なフォトレジストで十分であろう。しかし、有機溶剤で現像可能なレジストが、無電解銅環境及びプリント・バンド及び薄膜技術で、デュポン社のリントンT-168などアクリレートを主体とするレジスト及びデュポン社のVacrel 700及び900シリーズなどの溶剤処理済みはんだマスクと共に引続き使用されている。この環境では、水性レジストが損傷を受けやすい。

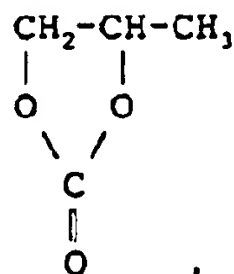
【0031】1, 1, 1-トリクロロエタン及び塩化メチレンの使用は、地球のオゾン層の減少に対する気状ハロゲン化炭化水素の影響に関する環境問題上の関心、及び大気中への発ガン性の疑いのある物質の排出に関する関心の増大に伴って不都合になってきた。いくつかの国ではその完全撤廃を目標として設定している。しかし、水溶液で現像可能なレジストの使用が実用的でない製造工程は依然として沢山ある。

【0032】したがって、当業界では、1, 1, 1-トリクロロエタン及び塩化メチレンの代替品となる有機溶剤を探し続けている。新しい溶剤は、可燃性、毒性、溶解力、貯蔵寿命、廃棄物処理、リサイクル可能性、組成の簡単さ、及び広範囲のレジストとの相溶性に関して特定の製造要件及び環境要件を満たさなければならない。

【0033】リントン・フォトレジストを剥離するための代替溶剤は、Research Disclosure、1989年6月、p.302に所載の著者不明の論文にも記載されている。

【0034】当技術分野では、1, 1, 1-トリクロロエタン及び塩化メチレンに代わる環境にやさしい代替品を実現するための試みが以前から報告されている。しかし、どの参考文献にも、同時係属の米国特許出願第07/781541号(特願平4-234866)に記載されている簡単で環境にやさしい常温現像剤及び剥離剤は記載されていない。同特許出願は、現像剤及び剥離剤として4-メチル-1, 2-ジオキソラン-2-オン(プロピレンカーボネート、メチルエチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート)を使用することを記載している。この物質は、下記の化学式2で表される構造をもつ。

【化2】



【0035】上記出願明細書は、リントンT-168やポリメチルメタクリレートなどアクリレートを主体とするフォトレジスト及びVacrel 700及び900シリーズなどの溶剤処理済みはんだマスクを現像及び剥離するのに使用されるハロゲン化炭化水素現像剤及び剥

離剤の代替品としてこれを使用することを記載している。

【0036】上記の米国特許出願第07/781541号(特願平4-234866)は、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(BLO)、ベンジルアルコール(BA)のうちから選択された高沸点溶剤中で放射線で露光済みのレジストを現像することを記載している。この工程は約24ないし45℃で約0.5ないし12分間行われ、通常はそれに続いて熱湯洗浄、冷水洗浄、脱イオン水洗浄、水道水洗浄または低沸点の代替溶剤による洗浄を行って過剰の現像剤を除去する。

【0037】上記の米国特許出願第07/781541号(特願平4-234866)の溶剤は高沸点溶剤であるが、リントン型フォトレジストの現像用の従来技術の一般的現像剤は低沸点溶剤である。メチルクロロホルム(MCF)、メチルエチルケトン(MEK)、キシレンまたはそれらの混合物などの低沸点溶剤の使用は、塩化メチレンによる剥離工程と類似している。

【0038】それとは対照的に、高沸点溶剤、すなわちn-メチルピロリドン(NMP)、γ-ブチロラクトン(BLO)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、及びプロピレンカーボネート(PC)は、続いて相溶性のある溶剤または水による洗浄ステップを施さなければならない。さらに、MCに匹敵する溶解時間を得るためには、剥離中の温度を50℃と100℃の間に維持する必要がある。さらに、生成物の品質と高いスループットを得るために、剥離中にブラッシングが必要である。しかし、ブラッシングをこうした比較的高い温度と併用すると、可溶化したフォトレジスト重合体及び固体のフォトレジスト重合体ならびにモノマー、添加剤、開始剤、界面活性剤、染料、その他の成分を含有するフォトレジスト生成物が除去される。これらの成分を以下では「フォトレジスト生成物」及び「フォトレジスト固形物」と総称する。

【0039】したがって、リサイクル及び再使用のため、フォトレジスト材料からプロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネート溶剤を分離し回収する、低コストの方法が明らかに必要とされている。

【0040】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主目的は、プロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネートをリサイクルして再使用するための、簡単で低コストの方法を提供することにある。

【0041】本発明の他の目的は、環状アルキレンカーボネートが加水分解されて対応するグリコールになる、たとえばプロピレンカーボネート及びその同族体が加水分解されてプロピレングリコール及びその同族体になるのを最小限に抑えながら、フォトリソグラフィ工程の廃棄物ストリームから環状アルキレンカーボネートを、たとえばプロピレンカーボネートをリサイクルして再使用

することにある。

【 0 0 4 2 】本発明の他の目的は、燃焼及び爆発の危険が最小となる温度及び圧力条件でカーボネートを回収し、特別な構造の必要をなくすことにある。

【 0 0 4 3 】

【課題を解決するための手段】本発明は、米国特許出願第07 / 7 8 1 5 4 1 号( 特願平4 -2 3 4 3 6 6 ) に記述されているタイプの非毒性溶媒を回収することに関する。上記特許出願の溶媒は高沸点溶媒である。これとは対照的に、リストン型フォトレジストの現像用の従来技術の一般的現像剤は、低沸点溶媒である。

【 0 0 4 4 】米国特許出願第07 / 7 8 1 5 4 1 号( 特願平4 -2 3 4 3 6 6 ) の高沸点溶媒、すなわちn -メチルピロリドン( NMP )、γ -ブチロラクトン( BLO )、ジメチルスルホキシド( DMSO )、及びプロピレンカーボネート( PC ) を用いて有機重合体被膜を現像及び剥離するには、その後に相溶性のある溶媒または水による洗浄ステップが必要である。このため、環状アルキレンカーボネート溶媒が、洗浄ステップ中に導入される溶媒または水で汚染され、その回収が厄介になる。

【 0 0 4 5 】さらに、ハロゲン化溶媒に匹敵する重合体溶解時間を得るためには、剥離中の温度を約5 0 °C以上、一般に約5 0 °Cと1 0 0 °Cの間に維持する必要がある。このため、環状アルキレンカーボネート溶媒が分解され、分解生成物が形成されるので、その回収がさらに厄介になる。

【 0 0 4 6 】しかし、これらの問題は、本明細書に記載する、プロピレンカーボネートの回収方法によって解決される。本明細書に記載する方法によれば、プロピレンカーボネートを使用して有機重合体物質を含むフォトレジスト材料を基板から除去する工程の排出物ストリームからプロピレンカーボネートが回収される。

【 0 0 4 7 】排出物ストリームは、環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートと、その加水分解生成物であるグリコール、たとえばプロピレングリコールと、水と、溶解した重合体、重合体固形物、界面活性剤、染料、光開始剤及びそれらの破片などのフォトレジスト生成物を含む。回収工程では、このプロピレンカーボネート排出物を、縦管型熱交換器型蒸発器などの第1 分離段に送って、( i ) 水及び揮発性物質と、( i i ) プロピレンカーボネートとに分離する。これによって、プロピレンカーボネート中の水の濃度が、プロピレンカーボネートがさらに加水分解してプロピレングリコールになるのを実質上避けるのに十分な低いレベルまで下がる。ここで、水及び揮発性物質を、選択的に揮発させるには、プロピレンカーボネートを加熱する。分離手段内の温度は1 6 0 °Cよりも低く保ち、全圧は3 5 トルよりも低く保つ。より好ましくは、分離手段内の温度は、プロピレンカーボネートの開放式引火点より低く( 1 3 2 °Cより低く) 保つ。回収されるプロピレンカーボネー

ト留分は、水の含有量が0 . 1 重量%未満である。

【 0 0 4 8 】脱水されたプロピレンカーボネートを、次にたとえばぬぐい膜式蒸発器などで蒸発させて、プロピレンカーボネートを高沸点のフォトレジスト材料及び重合体固形物から分離する。この段階で脱水済みのプロピレンカーボネートは、( i ) プロピレンカーボネート留分と( i i ) フォトレジスト材料留分とに分離される。このフォトレジスト材料留分は、プロピレンカーボネート中にフォトレジスト材料を含んでいる。蒸発器内の圧力は約2 5 トルより低く保ち、温度は1 2 0 °Cよりも低く保つ。蒸発器の頂部でプロピレンカーボネートを、底部でプロピレンカーボネート中のフォトレジスト材料を回収する。さらに、底部生成物を分離手段に送り、そこからプロピレンカーボネートを回収することもできる。

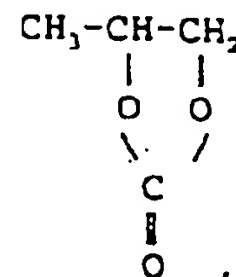
【 0 0 4 9 】プロピレンカーボネート留分は、さらに分留手段で高蒸気圧のプロピレングリコール留分と低蒸気圧のプロピレンカーボネート留分に分離される。分離手段の頂部圧は約1 5 トルより低く保ち、底部圧は約3 5 トルより低く保つ。ここで、水含有量が0 . 0 3 重量%未満で、フォトレジスト材料を実質的に含まない分留生成物を得る。

【 0 0 5 0 】

【実施例】フォトレジスト材料の薄膜、層または被膜を除去する際に、比較的高純度のプロピレンカーボネートを現像剤または剥離剤あるいはその両方として使用する場合、上流側の工業工程から汚れたプロピレンカーボネートが排出される。この汚れたプロピレンカーボネートは、可溶化した重合体と分散した固体の重合体を含んでいる。本発明の一実施例では、重合体はフォトレジスト、たとえばデュポン社のリストンなどアクリル酸及びアクリル酸エステルから形成されるネガティブ・レジストであり、排出物は、現像ステップと剥離ステップの一方または両方の排出物である。除去されたフォトレジスト材料は、可溶化した重合体または分散した重合体ならびにモノマー、溶媒、界面活性剤、開始剤、開始剤の破片、染料などを含み、本明細書ではこれらの成分を「フォトレジスト材料」及び「固形物」と総称する。

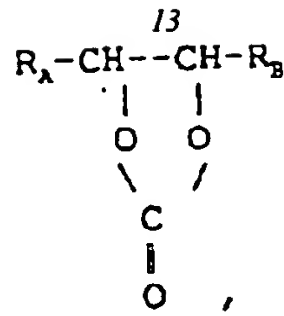
【 0 0 5 1 】本発明を、下記の化学式3 で表されるプロピレンカーボネートについて説明し図示するが、もちろん、下記の化学式4 で表されるプロピレンカーボネートの同族体である高級環状アルキレンカーボネートも使用できる。

【化3】



【化4】





【 0 0 5 2 】 上式で、 $R_A$ 及び $R_B$ は短鎖のアルキル基である。短鎖アルキル基の例は $CH_3-(CH_2)_n-$ であり、 $n$ は $R_A$ と $R_B$ で独立な0 から3 までの整数である。さらに、この環状アルキレンカーボネートの蒸気圧は、

【 0 0 5 3 】 重合体がアクリル酸-アクリル酸エステル型のフォトレジストであり、溶剤がプロピレンカーボネートである本発明の実施例では、フォトリソグラフィ工程の排出物は、( i ) 約5 0 重量%以上、通常は約9 6 ないし9 9 重量%のプロピレンカーボネートと、( ii ) 最高で約4 0 重量%まで、通常は約0 . 2 ないし1 . 0 重量%の「フォトレジスト材料」または「固形物」、すなわち分散した固形重合体及び溶解した可溶性重合体と、( iii ) 最高で約5 重量%まで、通常は約0 . 1 ないし0 . 5 重量%のプロピレングリコール、すなわちプロピレンカーボネートの加水分解生成物と、( iv ) 最高で約5 重量%まで、通常は約0 . 1 ないし2 . 5 重量%の水を含む。以上の重量%の値を合計すると1 0 0 %になるはずであるが、他の不純物が存在する場合は合計が1 0 0 %に満たないこともある。

【 0 0 5 4 】 環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを現像剤または剥離剤として再使用するためにリサイクルするには、高純度の環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを回収する必要がある。高純度のプロピレンカーボネートとは、一般に、固形物を実質上含まず、水の含有量が0 . 1 重量%未満、好ましくは0 . 0 5 0 重量%未満、プロピレングリコールが、0 . 0 5 重量%未満( 白金-コバルト 標準を基準として、カラー値2 0 A P H A 未満であることによって証明される) である、プロピレンカーボネート 生成物を意味する。

【 0 0 5 5 】 図1 及び図2 は、プロピレンカーボネートを使って有機フォトレジスト材料を基板から除去する工程の排出物ストリームから、プロピレンカーボネートを回収する工程の流れ図である。この排出物ストリームは、プロピレンカーボネート、水及びフォトレジスト材料固形物からなる水性プロピレンカーボネート 排出物である。

【 0 0 5 6 】 図1 及び図2 に示した回収プロセスでは、排出物、たとえばプロピレンカーボネート 排出物を脱水装置すなわち第1 分離段1 1 に供給する。これは、図3 に示すような、短管形縦型熱交換器型蒸発器でよい。この第1 分離段で、排出物ストリームは( i ) 第1 分離段

14

ストリームと、( ii ) 液体プロピレンカーボネート・ストリームの2 つの流れに分離される。

【 0 0 5 7 】 この第1 段の分離で、環状アルキレンカーボネート 中の水の濃度が、カーボネート が加水分解して対応するグリコールになるのを実質上避けるのに十分な低いレベルに下がる。プロピレンカーボネート の場合、プロピレンカーボネート 中の水の濃度が、プロピレンカーボネート が加水分解されてプロピレングリコールになるのを実質上避けるのに十分な低いレベルに下がる。熱交換器型蒸発器1 1 などの第1 段分離装置では、熱交換器内の全圧をプロピレンカーボネート の開放式引火点でその蒸気圧より高く 保つ。プロピレンカーボネート 中に0 . 1 重量%の水を含む工程ストリームの場合、これは、工程ストリームの温度をプロピレンカーボネート の開放式引火点より低く 保つことに相当する。すなわち、工程ストリームは約1 3 2 ℃より低く 保たれ、全圧は約2 5 トルより低く 保つことが好ましい。

【 0 0 5 8 】 第1 分離段の底部生成物は、脱水されたプロピレンカーボネート であり、( i ) 約9 6 ないし9 9 重量%のプロピレンカーボネートと、( ii ) 約0 . 2 ないし0 . 5 重量%の「固形物」すなわち分散した固体重合体及び溶解した可溶性重合体と、( iii ) 約0 . 1 ないし0 . 5 重量%のプロピレングリコールと、( iv ) 約0 . 0 8 ないし0 . 1 0 重量%の水を含み、合計濃度が1 0 0 重量%となるものが好ましい。

【 0 0 5 9 】 第1 段分離1 1 からの脱水されたプロピレンカーボネート は、第2 段分離4 1 でさらに分離され、たとえば蒸発によって高沸点物質及び重合体固形物からプロピレンカーボネート が分離される。第2 段分離は、図4 に示す形式のぬぐい膜式蒸発器4 1 ( wiped film evaporator ) で実施することができるが、この分離では、脱水されたプロピレンカーボネート が( i ) プロピレンカーボネート 留分と( ii ) フォトレジスト 固形物留分に分離される。フォトレジスト 固形物留分は、プロピレンカーボネート 中に重合体物質などのフォトレジスト材料を含んでいる。

【 0 0 6 0 】 蒸発器4 1 の圧力は、約2 5 トル未満、たとえば約5 ないし1 5 トルに保つ。蒸発器4 1 の温度は、約1 2 0 ℃より高く 保つ。

【 0 0 6 1 】 この第2 段分離4 1 により、頂部生成物として約9 8 ないし9 9 重量%のプロピレンカーボネートと、底部生成物( 高沸点残渣) としてプロピレンカーボネート 中のフォトレジスト 材料が得られる。

【 0 0 6 2 】 第2 段分離4 1 の頂部生成物は脱水済みの蒸発させたプロピレンカーボネート であり、分留手段7 1 に送られる。この分留手段は、図5 に示した形式の充填塔7 1 でよいが、これを使って、脱水済みの蒸発させたプロピレンカーボネート がさらに、蒸気圧のより高いプロピレングリコール留分と、蒸気圧のより低いプロピレンカーボネート 留分に分離される。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】任意選択で、第2 段4 1 の底部生成物からもプロピレンカーボネートを回収することができる。この底部生成物は、環状アルキレンカーボネート 溶剤、たとえばプロピレンカーボネート 中のフォトレジスト 材料であり、約9 0 ないし9 8 %のプロピレンカーボネート 残留固形物を含んでいる。

【 0 0 6 4 】本発明のもう1 つの代替方法によれば、蒸発器4 1 の底部生成物は別の蒸発段6 1 に、その後、分留手段7 1 - 7 1 a に送られる。第2 蒸発器の頂部生成物は、図2 に示すような分留装置7 1 - 7 1 a に送られ

る。蒸発器6 1 の底部生成物は、重合体に富んだ物質であり、排出される。

【 0 0 6 5 】分留ステップ7 1 の生成物は、重合体物質を實際上含まない分留生成物である。重合体物質を實際上含まないとは、プロピレンカーボネート 生成物のカラー値が( 白金コバルト 標準を基準として) 2 0 A P H A 未満という 意味である。この分留生成物は水をも 実質上含まず、水の含有量は0 . 0 5 0 重量%未満である。

【 0 0 6 6 】蒸発器またはポット 中の底部生成物である環状アルキレンカーボネート、たとえば高純度のプロピレンカーボネートを、カーボネートを劣化させずに回収するには、塔内圧力を慎重に維持しなければならない。分留手段7 1 の頂部圧は1 5 トル未満、通常は約6 ないし1 0 トルであることが好ましく、底部圧は約3 5 トル未満、通常は約2 0 トルであることが好ましい。

【 0 0 6 7 】高純度の環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを高収量で回収するために重要なのは、工程中の環状アルキレンカーボネートの損失を最小限にすることである。プロピレンカーボネートは固形物と一緒に失われるだけではなく、化学的にも、たとえば加水分解生成物などの副生成物の形成によって失われる。

【 0 0 6 8 】こうした工程中損失経路の制御には、低い操作温度と 高温にさらす時間を最小限にすること、及び水を実質上含まないことが必要である。操作温度及び熱入力表面への露出時間を最小限に保つのは、環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートの分解速度を遅く するためである。

【 0 0 6 9 】温度と 伝熱表面への露出時間を低く 抑えるには、実質上真空の条件下での処理が必要である。実質上真空の条件では、環状アルキレンカーボネート・ストリーム、たとえばプロピレンカーボネート・ストリームを高温に加熱する必要が減り、また、加熱不要となる場合さえある。有害な副生成物を生じないと思われる上限温度は1 6 0 °Cである。好都合な設計及び操作温度の限界は、環状アルキレンカーボネートの開放式引火点である。プロピレンカーボネートの開放式引火点は1 3 2 °Cである。プロピレンカーボネートの場合、1 3 2 °Cの開放式引火点より 低い温度で処理を行うと、燃焼及び爆発の危険を最小限に抑えることが可能となる。これによ

って、損傷を抑える構造ならびに耐燃性耐爆性の回収装置の必要が緩和される。さらに、低温では分解速度も下がる。

【 0 0 7 0 】別の実施例では、窒素ブランケット が使用できる。窒素ブランケット により、爆発の可能性が低下し、より 高品質の生成物がもたらされる。

【 0 0 7 1 】さらに、工程中で早期に水が除去される場合、たとえば加水分解によるプロピレンカーボネート などの環状アルキレンカーボネートの分解を最小限に抑えることが可能になる。これらの考慮から図1、図2 及び上記の個々の工程ステップに示す工程シーケンスが実施される。

【 0 0 7 2 】次に個々の工程ステップに話を移すと、工程の第1 ステップは水の除去である。これは、図3 に示す、流下液膜式蒸発器などの短管形縦型熱交換器型蒸発器1 1 で実施される。この短管形縦型熱交換器型蒸発器1 1 は供給物ストリーム2 1 を有し、それが蒸発器1 1 中で底部生成物すなわち液体ストリーム2 3 と頂部生成物すなわち気体ストリーム2 5 に分離される。さらに、蒸発器の頂部に水、たとえば脱イオン水を供給することもできる。アルキレンカーボネート 蒸気からこの水に伝達される熱が、アルキレンカーボネート 蒸気を凝縮させる助けとなり、したがって頂部生成物2 5 によるアルキレンカーボネートの損失が減少する。

【 0 0 7 3 】水蒸気は、多管式熱交換器3 1 の水蒸気取入口を経て熱交換器型蒸発器1 1 に入る。水蒸気は胴側媒体である。ある実施例では、管3 9 は、任意選択の下降管3 7 の周囲に同心的に配置された蒸気上昇管である。ただし、下降管は蒸発器の必須部分ではない。

【 0 0 7 4 】蒸発する供給物は管すなわち蒸気上昇管3 9 中を上昇し、凝縮物は、たとえば下降管3 7 が存在する場合、その中を通して戻る。水蒸気は、出口3 3 を経て多管式熱交換器3 1 から出る。

【 0 0 7 5 】入力ストリーム2 1 は、縦型熱交換器型蒸発器1 1 に入る。蒸発器1 1 内の圧力は、約2 0 ないし2 5 トルに保つ。供給物の温度を約1 2 0 °Cに上げて、水と 他の揮発性化学種及び気体を液体ストリームからフラッシュ 蒸発させる。

【 0 0 7 6 】第1 段分離1 1 の液体生成物2 3 が、第2 段分離4 1 への供給物である。第2 段分離装置4 1 は、図4 では単一効用ぬぐい膜式蒸発器である。

【 0 0 7 7 】単一効用ぬぐい膜式蒸発器4 1 内の圧力は6 ないし1 5 トルに保ち、供給物ストリームを加熱して温度を約9 0 ないし1 2 0 °Cに保つ。プロピレンカーボネート は蒸発し、凝縮して液体になり、除去される。残りの残渣ストリームは、レジスト 残渣など低蒸気圧高沸点の成分を含み、それらの成分は非揮発性のこともある。レジスト 残渣はプロピレンカーボネート 中にある。

【 0 0 7 8 】ぬぐい膜式蒸発器4 1 などのぬぐい膜式蒸発器は、たとえば米国特許第4 1 7 3 2 4 6 号明細書に

一般的に記載されている。

【 0 0 7 9 】ぬぐい膜式蒸発器4 1 は、銅製槽などの円筒形槽4 2 を有する。槽の内壁は、ステンレス鋼、超合金などの金属でよい。あるいは、内壁をたとえばガラスやエナメルでライニングしてもよい。エナメルとは、ほうろうを意味する。ほうろうは、ガラス状または部分的に脱ガラス化した無機物質である。ガラスまたはほうろうのライニングは銅製槽4 2 に付着する。

【 0 0 8 0 】ぬぐい膜式蒸発器4 1 は、蒸発器4 1 の縦軸に沿って延びる回転式ワイパ・アセンブリ4 3 をその特徴としている。回転式ワイパ・アセンブリ4 3 は、回転シャフト4 4 と、回転シャフト4 4 から外側へ延びるアーム4 9 と、アーム4 9 の端部にあり、プロピレンカーボネートを槽4 2 の内壁上に散布するためのブレード5 0 を含んでいる。

【 0 0 8 1 】回転シャフト4 4 は、軸受4 6 と、槽の上端にあるシール4 8 中を延びるカップリング4 7 とを介して、モータ4 5 によって駆動される。

【 0 0 8 2 】ぬぐい膜式蒸発器4 1 の壁面は、スチーム・ジャケット5 2 中の水蒸気によって加熱される。

【 0 0 8 3 】操作に当っては、第1 段蒸発器1 1 のプロピレンカーボネート生成物2 3 ^が、開口2 3 ^を経てぬぐい膜式蒸発器4 1 内に導入される。この液状供給物が分配装置5 1 に送られる。遠心力と重力によってプロピレンカーボネートは分配装置5 1 からアーム4 9 の端部にあるブレード5 0 に進む。ブレード5 0 は、プロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネートを槽4 2 の内面上に散布し、槽4 2 中でスチーム・ジャケット5 2 内の水蒸気によって環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートが加熱されて蒸気生成物を発生する。液状残渣は、円錐形の回収部5 3 及び出口5 4 に落下する。

【 0 0 8 4 】第2 段分離4 1 の液体生成物は、さらに処理してもよく、たとえば下流側蒸発器6 1 を使って、レジスト固形物を濃縮し、溶剤留出液の収率を高めることができる。下流側蒸発器6 1 の最終残渣がこの工程の主要な廃棄物となる。

【 0 0 8 5 】蒸発器4 1 及び6 1 からの蒸気は、フォトレジスト材料を実質上含まない環状アルキレンカーボネートであり、少量の他の揮発性物質と共に分留塔7 1 に入る。分留塔7 1 では、環状アルキレンカーボネートより揮発性の低い成分、たとえばレジストが蒸気相から凝縮する。この凝縮は、分留塔7 1 の頂部に導入される還流ストリームによって行われる。液体ストリームは分留塔7 1 の底部から出る。この液体ストリームは、系から除去してもよく、また前の段に再導入してもよい。分留塔の頂部生成物は、分留された高純度の環状アルキレンカーボネート・ストリームである。

【 0 0 8 6 】第2 段分離装置4 1 ならびに下流側蒸発器6 1 がある場合はその頂部生成物は、縦型充填塔7 1 に

導入される。充填塔7 1 の詳細は図5 に示してある。

【 0 0 8 7 】充填塔型分留塔7 1 は図5 に示されている。構造的には、充填塔7 1 は、胴または本体7 2 と、頂部にある凝縮器7 5 と底部にある再沸器8 1 を含む。供給物は、液体供給手段7 7 を通って、液体分配装置9 1 及びパッキング・リストレーナ9 3 へ進み、分留塔7 1 に導入される。液体分配装置9 1 とパッキング・リストレーナ9 3 は、供給物7 7 と凝縮器帰還物8 2 をパッキング9 5 に通して又はその上で分配し、また任意選択的に液体再分配装置9 7 で分配する。

【 0 0 8 8 】上方に流れるガス、たとえば再沸器8 1 からの帰還物8 5 は、下方に流れる液体と接触する。こうして凝縮器7 5 に低沸点高蒸気圧の頂部生成物8 2 を供給する。これが凝縮器7 5 の熱交換器8 1 で凝縮されて、低沸点高蒸気圧の液体7 9 として回収される。一方、再沸器8 1 における高沸点低蒸気圧の生成物8 3 は液体生成物8 6 として回収される。残りの再沸器液は、熱交換器8 7 によって蒸発させられる。

【 0 0 8 9 】分留塔7 1 内の動作圧力は、頂部の6 ないし1 0 トルから底部の1 5 ないし2 0 トルまで変化する。この装置内で分留が行われ、副生成物のプロピレングリコールなど揮発性のより高い留分は分留塔7 1 の上端へ行って凝縮し、揮発性のより低いプロピレンカーボネートは、その沸点で液体として分留塔7 1 の底部内で循環する。頂部還流比及び底部再沸比の制御を含めて、通常分留塔操作法が適用される。

【 0 0 9 0 】製造で再使用するのに適したプロピレンカーボネート生成物が、分留塔7 1 の底部から排出される。

【 0 0 9 1 】本明細書に記載した多段分離工程は、目に見える懸濁固形物を含み強い色をもつ不透明な汚染のひどい供給物から出発する。この供給物を処理して、懸濁固形物を含まず、カラー値が( 白金- コバルト 標準を基準として) 2 0 A P H A 未満の、透明な生成物が得られる。本発明の方法は、水の除去にも特に有効であり、水の含有量が供給物中の1 . 6 重量%から回収されたプロピレンカーボネート生成物中の0 . 0 3 0 重量%に減少する。

【 図面の簡単な説明】

【 図1 】本発明の環状アルキレンカーボネート回収法の例の流れ図である。

【 図2 】本発明の環状アルキレンカーボネート回収法の他の例の流れ図である。

【 図3 】環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを水及び揮発性物質から初期分離する際に有用な単一効用縦管型熱交換器型蒸発器の断面図である。

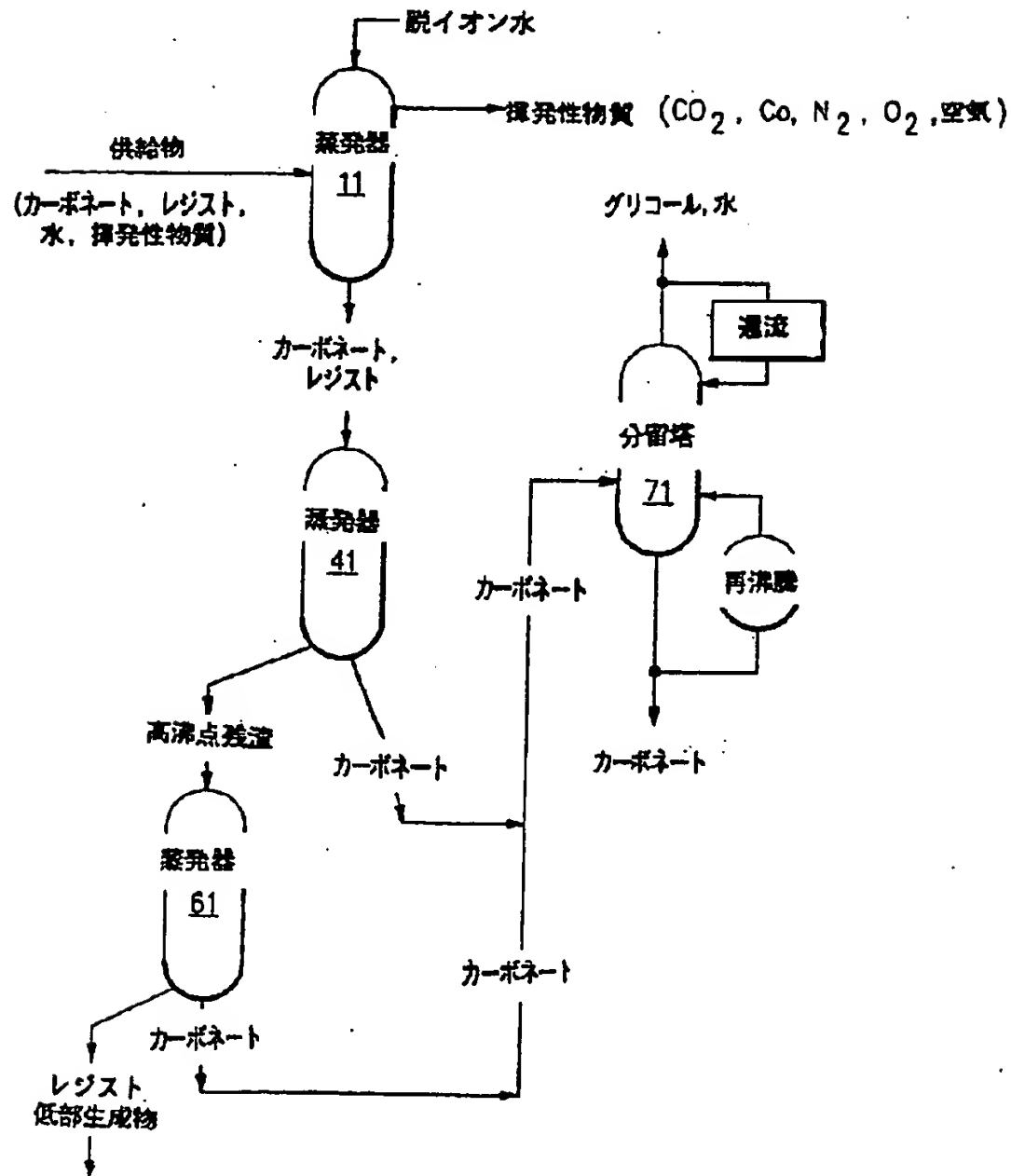
【 図4 】環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを固形物から分離する際に有用なぬぐい膜式蒸発器の断面図である。

【 図5 】 環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートの固形物をアルキレングリコール汚染物質、たとえばプロピレングリコール汚染物質から分離する際に有用な充填膜式蒸留塔の断面図である。

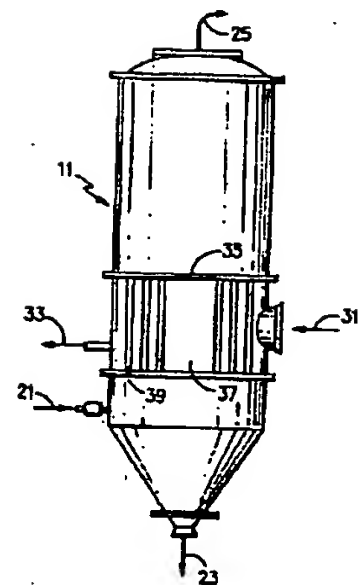
【 符号の説明 】

- 1 1 蒸発器  
4 1 蒸発器  
6 1 蒸発器  
7 1 分留塔

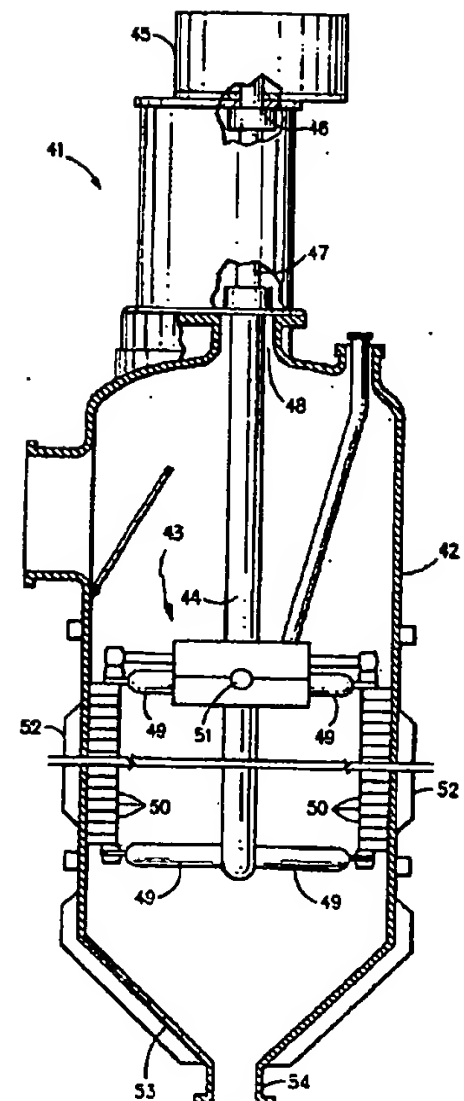
【 図1 】



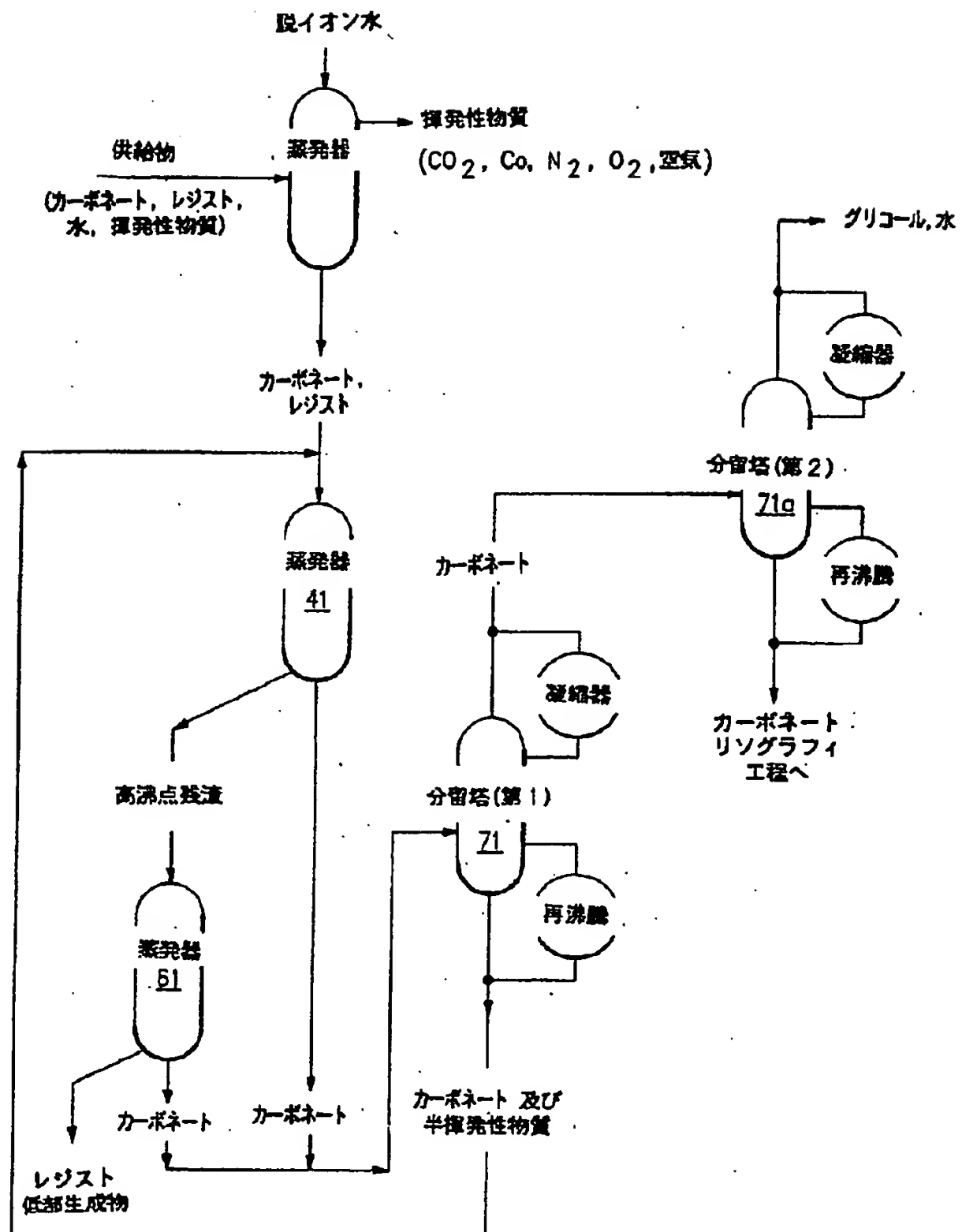
【 図3 】



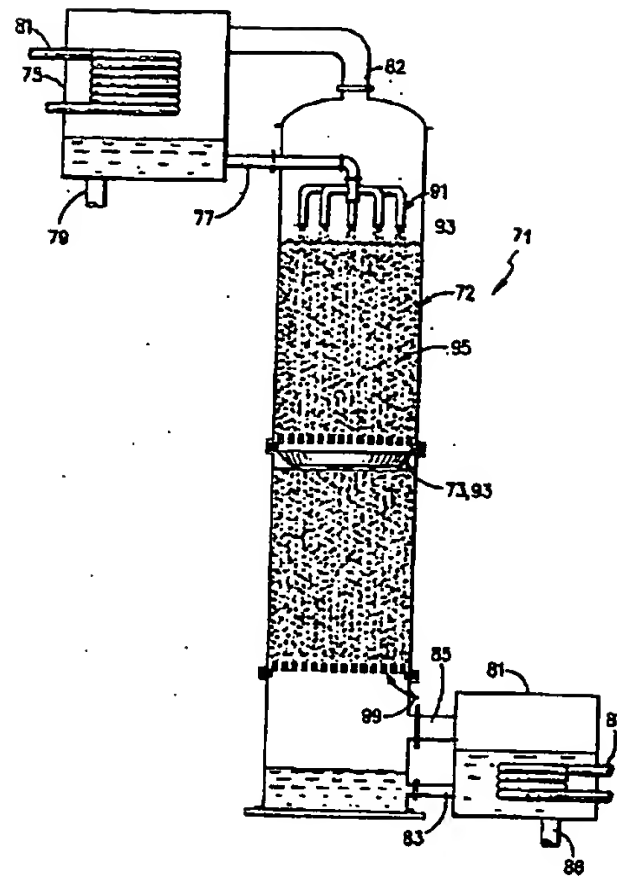
【 図4 】



【 図2 】



【 図5 】



フロント ページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/42		7124-2H		
H 0 1 L 21/027				
(72) 発明者 アニクマル・シー・バット			(72) 発明者 コンスタンティノス・パパソマス	
アメリカ合衆国 13790 ニューヨーク州			アメリカ合衆国 13760 ニューヨーク州	
ジョンソン・シティー レイノルズ・ロード 1151			エンディコット コベントリー・ロード 75	
(72) 発明者 ロス・ダブリュー・ケースラー			(72) 発明者 テリー・ディー・シンクレア	
アメリカ合衆国 13827 ニューヨーク州			アメリカ合衆国 13760 ニューヨーク州	
オウエゴ フォード・ロード 100			エンディコット イースト・メイン・ストリート 416	
			(72) 発明者 ジェローム・ジェイ・ワグナー	
			アメリカ合衆国 13760 ニューヨーク州	
			エンディコット ウェスト・フランクリン・ストリート 413	



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**